This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

(19日本国特許庁

① 特許出願公開

公開特許公報

昭54—39389

filnt. Cl.2 C 09 K 3/20 // F 16 H 57/04

識別記号 60日本分類

13(9) **B** 42 54 A 101 庁内整理番号 7229-4H

砂公開 昭和54年(1979)3月26日

2

6361-3 J 発明の数 審査請求 有

(全5頁)

❷エンジン用不凍液

昭52-106116

22出

. **创特**

昭52(1977)9月2日 顧

@発 明 者

後藤秀昭

広島県安芸郡府中町新地3番1

号 東洋工業株式会社内

劤出 顋 人 東洋工業株式会社

広島県安芸郡府中町新地3番1

号

70代 理 人 弁理士 坂野威夫

外1名

1. 発明の名称

エンジン用不凍液

- 2. 特許請求の範囲
- 〔1〕 エチレングリコールを主成分とし、防食器 加剤としてアミン、リン酸を含有し、かつ硝酸塩 0.01~0.5 重 8 多を 窓加 し た と と を 特 後 と す る エンジン用不凍液。
- [2] 硝酸塩が硝酸ナトリウムである特許請求の 範囲第1項配職のエンジン用不凍液。
- [3] エチレングリコールを主成分とし、筋食器 加剤としてアミン、リン酸を含有し、かつ硝酸塩 0.01~0.5重量多と亜硝酸塩 0.0、1~0.5重量 劣とを添加したことを特徴とするエンジン用不凍
- 〔4〕 硝酸塩および亜硝酸塩がナトリウム塩であ る特許請求の範囲第8項配載のエンジン用不凍液。
- 8. 発明の詳細な説明

との発用はエンジンの冷却水に使用する不凍液 に関するものである。

寒冷時にエンジンの冷却水が凍結するのを防止 するためにエチレングリコールを主成分とする不 **凍液が使用されている。とのエンジン用不凍液の** 代表的なものとしてエンジングリコールを主成分 とし、オルソリン酸 0.90~1.0 重量%、メルカ プトベンソチアゾール O. 2 ~ O. 8 選量光を含み、 トリエタノールアミンでPH が 6.9~ 7.8 になる ように調製し、比重が1.124~1.188、85 . 容量%液の凍結温度が-18.0℃以下の不凍液 (英国規格BB 8 1 5 0)が知られている。この 不ັ液は冷却水が流通する冷却系の機器、パイプ などを構成する銅、はんだ、黄銅などに対しては 満足すべき防食性を有するが、エンジンを構成す る主たる材質の鋳鉄、ガルドニウム合金に対しては 十分を防食性を有するとはいえず、十分な防食性 を得必よりとするためには、上記アミン、リン酸 などの防食添加剤の添加量を5 重量形以上にした ければならない。とのように防食器加剤の添加量 を増加すると冷却被用ポンプなどのメカニカルシ ールの摩耗が大きくなって被洩れを生ずるなどの 不具合がある。

従来、エンジンの主たる材質として鋳飲もしく はアルミニウム合金とは不凍液に対する衛食性が異なる。従って、エンジンの材質がアルミニウム合金とは不凍液に対する衛食性が異なる。従って、エンジンの材質がアルミニウム合金である場合は、上記英国規格の不凍液BS8150の添加剤量を増量した不凍液を使用している。従って材質に応じた8種の不凍液を使用している。従って材質に応じた8種の不凍液を使い分けていたという不具合があった。

本発明者らは、上記公知の不凍液の改良について研究した結果、公知の不凍液に硝酸塩もしくは、硝酸塩と亜硝酸塩とを少量配加することによって、上記防食器加剤の窓加量を増加することなくして、防食性を向上し、かつメカニカルシールの摩託を低減させることを知見し、この知見に基いてこの発明を完成するに至った。

すなわちとの出顔は 8 発明を含み、第 1 発明は、 エチレングリコールを主成分とし、防食添加剤と

(3)

ルシウム塩などであり、その窓加量は不凍液全量 に対して 0.01 ~ 0.5 重量光である。 この窓加量 が 0.01 重量光米満では防食性が向上せず、また 窓加量が 0.5 重量光を越えても効果が飽和して無 意味である。

特開昭54-39389(2) してアミン、リン 合有し、かつ硝酸塩0.01 ~0.6 重量労を添加したことを特徴とするエンジン用不凍液であり、第2発明は上記第1発明の不 凍液に更に亜硝酸塩0.01~0.5 重量労を添加したことを特徴とするエンジン用不凍液である。

この発明の不凍液に添加される防食添加剤は、従来公知のアミン類と、リン酸もしくはリン酸塩であり、アミン類としてはモノエタノールアミン、メチルアミン、トリエタノールアミン、メチルアミン、トリメチルアミン、ジェチルアミン、リーベキサンジアミン、シクロベキシルアミン、シウロベキシルアミン、シウロベキシルアミン、シウロベキシルアミンをどであり、またリン酸としてはオルソリン酸、メタリン酸、 亜リン酸などもしくそれらのナトリウム塩、カリウム塩である。アミン類の含有量は1.0~1.5 宜量光の範囲が好ましい。

との発明に使用される硝酸塩および亜硝酸塩は ナトリウム塩が好ましく、その他カリウム塩、カ

(4)

その割合は80~70対70~80の範囲が好ま

との発明の不凍液を使用すれば、アルミニウム 合金および鉄に対する防食性、メカニカルシール の耐耗性を向上し、かつ従来のようにアルミニウム 合金用、鋳鉄用の 8 種の不凍液を使い分ける必 要がなくなる。

以下にとの発明の実施例について説明する。 実施例

下記成分の不凍液を作成し、種々の性能試験の 結果を下表に示した。 (以下空白)

				.			
_	第1発明	#	2		比較例		
成 分	69 1	例 1	例 2	<i>6</i> 7) 2	91 1	例 2	
エチレングリコール	0 2.5	9 2 5	9.2.5	9 2.5	9 2 5	9 2 5	
リン酸	0.9	0.9	0.9	0. 9	0.9		
トリエタノールアミン	2.8	2.8	2, 3	2.3	2.3		
メルカプトペンプ	0.3	0. \$	0. 9	as	0.3	_	
サアゾールナトリウム 一硝酸ナトリウム	0.1	0, 2	0.3	0. 2	_		
亜硝酸ナトリウム	T-	0.1	0.1	0.3	_	-	
ホク酸ナトリウム	-	-	_	-	_	2. 5	
水	3.9	3.7.	3.6	3. 6	4.0	6.0	

上記比較例の例1はアルミニウム合金用の従来 の不凍被、比較例の例2は鋳鉄用の従来の不凍液 である。 (以下空白)

(7)

	E	85	-8 7.8	-18.7	8.6	1.188	160	1 7.8	-4.10	-18.34	- 8 8 i	-0.48	0.58	0.8	アルトの	<i>48</i> 0	-6.9 6	18.48	-14 05	-0.60	-2.48	1.19	在	₩ ₩	180	20	188.7
1	五二数	2	1 8 6.9	-15.8	8.1	1.183	160	7.0	-1.84	10.18	10.07	0	-0.03	-0.03	アカトピック	0	18.8	18.14	-0.58	-0.17	10.48		マントに発送を受験を	可成う数	8	0) 50	+1.0
	EF:	25	- 3 8.9 -	-15.7	23	1.183	161	11.9	-0.1 4	-0.84	-0.13	10.0	-0.01	800-	政	0.0 3	-0.13	80 10 1	88 6 1	-0.13	¹ −0.17	-0.01	全教を包括のいませんがある。	9.6	80	0	-0.7
	架。	88	-8 6.8	-1 5.0	8.0	1.188	168	1 8.4	-0.08	-0.31	-0.14	-0.07	-0.1	-0.08	良好	0.0 5	-0.0 8	-0.81	10.88	-0.07	+ 0.0 8	-0.07	良好	0.3	8 1	08	**************************************
K	概	2	-87.5	-15.6	8.4	1.1 44	1.81	1 0.5	-0.0 7	-0.11	-0.18	-0.0 5	-0.0 5	-0.04	良好	0	-0.14	+0.10	-0.1	-0.07	-0.11	-0.18	良	. •	8	8	8.0
	第1発明	- ES	-87.8	-16.0	8.1	1.119	184	11.5	-0.08	-0.88	-0.19	-0.15	-0.14	-0.05	良好	0.0 5	-0.16	-0.8 1	-0.15	-0.1	-0.04	-0.0	良好	0.0 5	8	80	10.8
į	不确例		8 0 %	8 0.98	H	餌	栕		アルで合金	黎	羅	艇	Ħんだ	鑑	文章	红酸%	7小公合金	蘇黎	糠	海	なんだ	噩	文	大概%	ţ	ンナング	四次 (1)
		通	1	順	4	珆	熾	細田		\$		弦	4	1 2	e i	4		įK.	€	蹈	<	.	e i	#	弘	2. 際一部に生まれて	アル、南部

(8)

上表における凍結温度/(C) 田、比盆、 留出景(重量彩)、金属腐食試験(88℃、886 時間における重量変化で/d)は、JIS-K-2284 (1975年) 準拠して行なった。

腐食耐久試験は、上記金属腐食試験において試験時間を 1,000時間に延長した場合の結果を示した。

メカニカルシール摩託性は、金属試験片を 8 頭式メカニカルシール試験機(日本オイルシール工業社製)に把持し 5 5 容量%に希釈した 8 0 ℃の不体液中でカンボンシールに対してステンレススチール製フローティングシートを回転数 6.000 r.pm で 300時間接触回転させたのち、金属試験片の最大摩耗深さを表面あらせ計で測定した数(単位 ミクロン)で示した。

高温アルミ質食試験は、アルミ合金試験片の表面を高温に保ち(表面から8mmの深さの位置の温度を110℃に保つ)被試験冷却液を接触させ、さらに液を常時流動させて試験片の質食気を測定する装置(出頭人製作)で行なった。上配表の値

(8)

手 続 補 正 誊

昭和52年11月9日

特許庁長官 熊 谷 夢 二 殿 (特許庁審査官 殿)

1. 事件の表示

昭和 52 年 特許顧 第 106116 号

- 発明の名称
 エンジン用不疎液
- 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

居 所 広島県安芸郡府中町新地8番1号

名 称 (818)東洋工業株式会社

4. 代 理 人

居 所 〒 541 大阪市東区安土町 2丁目10番地 新トヤマビル 電話 06 (264) 6555

氏 名 (7042) 弁理士 坂 野 威 夫 (空途) (ほが) 名)

- 5. 補正命令の日付 自 発
- 6. 補正の対象 明細事の発明の詳細本説明の職

特開昭54-39389(4) は、不凍液を水道水 0 容量多に希釈した液を 被試験冷却液とし、1 0時間連続運転したのち試 験片の重量域を測定した値(ペ/山)であって、8 0 ペ/山以上であれば不良と判定される。

特許出願人 東洋工業株式会社 代理人 弁理士 坂 野 咸 夫

(00)

- 7. 補正の内容
- (1)明細容部2頁4行目

「エンソングリコール」を「エ<u>チレ</u>ングリコール」に訂正。

(2)明細書第3頁18行目

「硝酸塩もしくは、」を「硝酸塩<u>、</u>もしくは」 に訂正。

(3) 明細書第6頁5行目

「耐耗性」を「耐摩耗性」に訂正。

- (4)明細鬱第7頁
 - 別紙(1)のとかり訂正。

(比較例の例3を加入)

(5)明細書第8頁

別紙(2)のとかり訂正。

(比較例の例8を加入)

(2)

成 分	第1発明	第	2 発	明	比	較	<i>9</i> 93
(重量%)	例 1	670 1	Ø 2	<i>9</i> 0 B	<i>6</i> 91 1	69 12	<i>9</i> 18
エチレングリコール	9 2.5	92.5	925	925	92.5	925	905
レン 酸	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	-	1.8
トリエタノールアミン	2.3	2.3	2.3	2.8	2,3	_	4.6
メルカプトペンゾ チアゾールナトリウム	0.8	0.8	0.8	8,0	8.0	-	0.3
硝酸ナトリウム	0.1	0.2	0.3	0.2	_	_	-
亜硝酸ナトリウム		0.1	0.1	0.2	_	_	_
ボウ酸ナトリウム	_	-			-	2.5	_
水	8.9	87	a.s	8.6	4.0	5.0	2.8

上記比較例の例1はアルミニウム合金用の従来の不原版、比較例の例2は勢鉄用の従来の不原版、比較例の例3は比較例の例1の成分のうちリン酸、トリエタノールアミンの含有量を5面量光以上とした不原在である。

(7)

Tosfiled 4/24/02

JAPAN PATENT OFFICE PATENT LAID-OPEN GAZETTE

Application No. Sho-52-106116

Filed: Sep. 2, 1977

Inventor: Hideaki GOTO

c/o Fuchu-cho, Shinchi 3-1, Agi-gun, Hiroshima Pref.

Applicant: Mazda Motor Corp.

Fuchu-cho, Shinchi 3-1, Agi-gun, Hiroshima Pref.

In the following translation, the underlined parts are added and the parts in brackets are deleted by Amendment on Nov. 9, 1977.

SPECIFICATION

1. TITLE OF THE INVENTION

ANTI-FREEZING SOLUTION FOR ENGINES

2. CLAIMS

- 1. An anti-freezing solution for an engine, comprising: ethylene glycol as a primary component; an amine and a phosphoric acid as anti-corrosive additives; and 0.01 to 0.5% by weight of a nitrate.
- 2. An anti-freezing solution for an engine in accordance with claim 1, wherein the nitrate is sodium nitrate.
- 3. An anti-freezing solution for an engine, comprising: ethylene glycol as a primary component; an amine and a phosphoric acid as anti-corrosive additives; 0.01 to 0.5% by weight of a nitrate; and 0.01 to 0.5% by weight of a nitrite.
- 4. An anti-freezing solution for an engine in accordance with claim 3, wherein both the nitrate and the nitrite are sodium salts.

3. DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

The present invention relates to an anti-freezing solution used for cooling water in an engine.

Anti-freezing solutions mainly composed of ethylene glycol are used to prevent cooling water in the engine from being frozen in cold time. A typical example of known anti-freezing solutions includes ethylene [engine] glycol as a primary component, 0.90 to 1.0% by weight of orthophosphoric acid, and 0.2 to 0.3% by weight of mercaptobenzothiazole, is adjusted with triethanolamine to have pH of 6.9 to 7.3, and has a specific gravity of 1.124 to 1.188 and a freezing temperature of not higher than -12.0°C at a concentration of 25% by volume (British Standard BS3150). This anti-freezing solution has sufficient anti-corrosion properties against copper, solder, and brass, which are used for the material of pipes, but does not exert sufficient anti-corrosion properties against cast iron and aluminum alloy, which are used for the main material of engines. In order to assure the sufficient anti-corrosion properties, the load of the amine and the phosphoric acid as the anti-corrosive additives should be not less than 5% by weight. Such an increase in load of the anti-corrosive additives, however, augments wear of mechanical seals, for example, in a pump for a cooling liquid, and may cause troubles like leakage of the liquid.

The cast iron and aluminum alloy, which are used for the main material of engines, have different corrosion behaviors against the anti-freezing solution. The anti-freezing solutions according to British Standard BS3150 having an increased quantity of the additives is used for the engines mainly composed of the aluminum alloy. The anti-freezing solution having an additive of an inorganic compound like sodium borate is used for the engines mainly composed of the cast iron. Namely the two different types of anti-freezing solutions are selectively

used according to the material.

The inventor of the present invention and others have studied to improve the known anti-freezing solution, have found that addition of a little quantity of a nitrate or a combination of a nitrate and a nitrite to the known anti-freezing solution enhances the anti-corrosion property without increasing the content of the anti-corrosive additives and reduce the wear of the mechanical seals, and have completed this invention based on such findings.

This application includes two inventions. The first invention is an anti-freezing solution for an engine, which includes: ethylene glycol as a primary component; an amine and a phosphoric acid as anti-corrosive additives; and 0.01 to 0.5% by weight of a nitrate. The second invention is an anti-freezing solution for an engine obtained by further adding 0.01 to 0.5% by weight of a nitrite to the anti-freezing solution of the first invention.

The anti-corrosive additives added to the anti-freezing solution of the invention are an amine and a phosphoric acid or a phosphate selected among conventionally known amines, phosphoric acids, and phosphates. Typical examples of the amines include monoethanolamine, diethanolamine, triethanolamine, methylamine, trimethylamine, diethylamine, diisopropylamine, N-butylamine, 1,6-hexanediamine, cyclohexylamine, and dicyclohexylamine. Typical examples of the phosphoric acids and phosphates include orthophosphoric acid, metaphosphoric acid, phosphorous acid, and their sodium and potassium salts. The preferable content of the amine is in a range of 2.0 to 2.6% by weight relative to the total amount of the anti-freezing solution, and the preferable content of the phosphate is in a range of 1.0 to 1.5% by weight.

The nitrate and the nitrite used in the present invention are preferably sodium salts or otherwise potassium salts or calcium salts.

The preferable content of the nitrate and the nitrite is in a range of 0.01 to 0.5% by weight relative to the total amount of the anti-freezing solution. The content of less than 0.01% by weight does not ensure the sufficient anti-corrosion property, whereas the content of greater than 0.5% by weight does not cause any further improvement in anti-corrosive effect and is thus meaningless.

The nitrate and the nitrite cause the less wear of the water pump and the mechanical seals than sodium silicate, sodium phosphate, and sodium borate. The nitrates have favorable anti-corrosion property against the aluminum alloy but adversely affect the iron material. The nitrites, on the other hand, have favorable anti-corrosion property against the iron material but adversely affect the aluminum alloy. For the cooling system mainly composed of the aluminum alloy, the anti-freezing solution including only the nitrate additive thus sufficiently attains the object of the present invention. Addition of both the nitrate and the nitrite ensures anti-corrosion properties against both the cast iron and the aluminum alloy. The ratio of the nitrate to the nitrite is adequately determined according to the material of interest, but is favorably in a range of 30 through 70 to 70 through 30.

The anti-freezing solution of this invention has the improved anti-corrosion properties against aluminum alloy and iron and the enhanced wear resistance of mechanical seals. Unlike the prior art technique, the technique of the present invention does not require the selective use of the two different types of anti-freezing solutions for the aluminum alloy and for the cast iron.

Some examples according to the present invention are described below.

Examples

Anti-freezing solutions having the following compositions were

prepared and subjected to diverse performance tests. The results of the performance tests are shown in Table.

Compositions	1st Invention	2nd	Inver	ntion	Compa	rative E	xample
(weight%)	ex.1	ex.1	ex.2	ex.3	ex.1	ex.2	<u>ex.3</u>
Ethylene glycol	92.5	92.5	92.5	92.5	92.5	92.5	92.5
Phosphoric acid	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	-	1.8
Triethanolamine	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	•	4.6
Sodium mercaptobenzothiazole	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	•	0.3
Sodium nitrate	0.1	0.2	0.3	0.2	-	-	-
Sodium nitrite	-	0.1	0.1	0.2	-	-	-
Sodium borate	-	-	-	-	-	2.5	-
Water	3.9	3.7	3.6	3.6	4.0	5.0	2.8

Comparative Example 1 is a conventional anti-freezing solution for aluminum alloy, and Comparative Example 2 is a conventional anti-freezing solution for cast iron. Comparative Example 3 is an anti-freezing solution obtained by increasing the content of phosphoric acid and triethanolamine in the composition of Comparative Example 1 to be greater than 5% by weight.

Table

Ant	i-freezing	agent	1st Invention	2nd	Inver	ntion	Compa	rative E	xample
Pro	perties		ex.1	ex.1	ex.2	ex.3	ex.1	ex.2	<u>ex.3</u>
Freezing		50%	-37.2	-37.5	-36.8	-36.9	-36.9	-37.8	-35.8
	temp.	30%	-16.0	-15.5	-15.0	-15.7	-15.3	-13.7	-14.7
	pH		8.1	8.4	8.0	8.1	8.1	9.2	8.8
S	pecific gra	avity	1.119	1.114	1.123	1.133	1.123	1.123	1.132
	Boiling ter	np.	164	161	163	161	160	160	160
Di	istilled qua	antity	11.5	10.5	12.4	11.9	7.0	17.8	14.5
	Aluminun	n alloy	-0.08	-0.07	-0.02	-0.14	-1.34	-4.10	-0.09
test	Cast in	on	-0.23	-0.11	-0.31	-0.24	-0.12	-12.34	-0.57
Į į	Stee	el	-0.19	-0.13	-0.14	-0.13	-0.07	-2.24	-0.11
corrosion	Bras	S	-0.15	-0.05	-0.07	-0.05	0	-0.42	-0.06
) Lo	Solder Copper Appearance		-0.14	-0.05	-0.11	-0.01	-0.03	-0.58	-0.08
ac			-0.05	-0.04	-0.06	-0.08	1	-0.25	-0.08
Metal			Good	Good	Good	Good	Aluminum pitching	*1	Good
	Precipita	tion%	0.05	0	0.05	0.08	0	Large quantity	0
test	Aluminun	n alloy	-0.16			-0.12		-6.96	-0.49
je je	Cast ii	ron	-0.21			-0.62		-2.48	-0.40
endurance	Stee	el	-0.15		i	-0.28		-14.05	-0.10
ə	Bras	S	-0.11			-0.13		-0.60	-0.28
	Solde	er	-0.04	-0.11		-0.17	<u> </u>	-2.46	-0.18
Corrosion	Сорр	er	-0.04	-0.12	-0.07	-0.01		-1.19	-0.15
Sol	Appeara	ance	Good	Good	Good	*2	*1	5.0	Good
ပ္ပြ	Precipita	tion%	0.05	0	0.30			Large quantity	
*3	Carbo	on	24	20	21	23	24	130	110
	Floating	sheet	22	21	20	20	22	24	94
al	High-tempera uminum com	ature rosion	-0.8	-0.2	-0.3	-0.7	+1.0	-22.7	+2.4

^{*1:}Corrosion on the whole faces of aluminum and iron

The measurement of the freezing temperature (°C), pH, the specific gravity, and the distilled quantity (% by weight) and the metal corrosion test (variation in weight mg/cm³ at 88°C for 336 hours) were carried out in conformity with JIS-K-2234 (1975).

^{*2:}Local rust on cast iron

^{*3:}Wear of mechanical seal [sheet]

The corrosion endurance test was performed by extending the time of the metal corrosion test to 1000 hours.

The wear of the mechanical seal was measured in the following manner. Each metal test piece was set in a 6 head mechanical seal testing machine (manufactured by NOK Corporation), and a stainless steel floating sheet in contact with a carbon seal in each anti-freezing test solution diluted to 55% by volume at 80°C was rotated at a revolution speed of 6,000 rpm for 300 hours. The maximum wear depth of the metal test piece was measured with a surface roughness meter (unit: micron).

The high-temperature aluminum corrosion test was carried out with an apparatus (manufactured by the applicant) that measures the quantity of corrosion of each aluminum alloy test piece, while keeping the surface of the test piece at a high temperature (kept the temperature in a depth of 2 mm from the surface at 110°C), making the test piece exposed to a cooling liquid sample, and continuously fluidizing the cooling liquid sample. The cooling liquid sample used for the test was each anti-freezing solution distilled with tap water to 20% by volume. Each measurement value in Table shows the observed decrease in weight (mg/cm³) of the test piece after 10-hour continuous operation. The measurement value of not less than 20 mg/cm³ represents the poor high-temperature aluminum corrosion.